

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 000035404 A

(43)Date of publication of application: 26.06.2000

(21)Application number:	990049835	(71)Applicant:	JSR CORPORATION
(22)Date of filing:	11.11.1999	(72)Inventor:	EGUCHI KAZHIRO
(30)Priority:	12.11.1998 JP 98 321616		YASDA GYOYU
	11.05.1999 JP 99 130492		
(51)Int. Cl.	G02F 1/1337		

(54) LIQUID CRYSTAL ORIENTATION AGENT AND LCD

(57) Abstract:

PURPOSE: A liquid crystal orientation agent is provided to contain a block copolymer which consists of a poly a mic acid block and a poly amide block.

CONSTITUTION: In a liquid crystal orientation agent, a poly a mic acid initial copolymerhaving amino acid radical is fabricated at molecule end. A poly amide copolymer having reactive radical induced from tetra carbocyle acid is fabricated at the molecule end. The poly a mic acid initial copolymer is reacted with the poly amide copolymer having reactive radical induced from tetra carbocyle acid.

COPYRIGHT 2000 KIPO

Legal Status

Final disposal of an application (application)

공개특허특2000-0035404

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl. 6
G02F 1/1337(11) 공개번호 특2000-0035404
(43) 공개일자 2000년06월26일(21) 출원번호 10-1999-0049835
(22) 출원일자 1999년11월11일(30) 우선권주장 98-3216161998년11월12일일본(JP)
(71) 출원인 제이에스알 가부시끼가이샤 마쯔모토 에이찌
일본 도쿄도 주오구 쓰끼지 2쵸메 11방 24고
(72) 발명자 야스다,교유
일본도쿄도주오구쓰끼지2쵸메11방24고제이에스알가부시끼가이샤내
에구찌,가즈히로
일본도쿄도주오구쓰끼지2쵸메11방24고제이에스알가부시끼가이샤내
(74) 대리인 주성민
위해숙

심사청구 : 없음

(54) 액정 배향제 및 액정 표시 소자

요약

본 발명은, 분출 안정성, 액정 배향막의 성능 안정성 및 잉크젯 장치에 대한 안정성이 우수한 액정 배향제를 제공하는 것이다.

또한, 제1 폴리이미드 블록과 제2 폴리아믹산 블록을 분자 중에 함유하여 이루어진 블록 공중합체로 구성되는 액정 배향제에 관한 것이다.

색인어

폴리이미드 블록, 폴리아믹산 블록, 블록 공중합체, 액정 배향제, 액정 배향막, 액정 표시 소자

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은, 액정 배향막의 형성제로서 적합한 액정 배향제 및 그것을 이용한 액정 표시 소자에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 특정 구조의 블록 공중합체를 함유함으로써, 잉크젯 인쇄법에 의해 기판에 도포할 때 우수한 도포 안정성, 막 두께 균일성을 나타내는 액정 배향제 및 그것을 이용한 액정 표시 소자에 관한 것이다.

현재, 액정 표시 소자로서는 투명 도전막이 설치되어 있는 기판의 해당 표면에 폴리이미드 등으로 이루어지는 액정 배향막을 형성하여 액정 표시 소자용 기판으로 하고, 그 두장을 대향 배치하여 그 간극 내에 예를 들어 양의 유전 이방성을 갖는 네마틱형 액정층을 형성하여 샌드위치 구조의 셀로 하고, 해당 액정 분자의 장축이 한쪽 기판에서 다른쪽 기판을 향하여 연속적으로 90도 비틀리도록 한, 이른바 TN(Twisted Nematic)형 액정셀을 갖는 TN형 액정 표시 소자가 알려져 있다. 이 TN형 액정 표시 소자를 TFT 구동에 의해 동작시킨 이른바 TFT 액정 패널이 종래의 브라운관 모니터를 대신하여 널리 보급되고 있다.

이 액정 소자에서 액정의 배향을 제어하고 있는 것이 액정 배향막이다. 액정 배향막은 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 용액 및 용제에 가용인 폴리이미드 용액을 플렉소 인쇄법에 의해 기판에 도포-소성하여 성막하고 있다.

그러나, 최근 플렉소 인쇄법에서는 기판에 따라 인쇄판을 교환해야 하는 등, 인쇄판 관리에 있어서 번잡함이 문제시되며, 잉크젯 인쇄법이 주목을 받고 있다. 잉크젯법에서는 인쇄판의 수월한 관리, 인쇄의 패턴 설정이 자유로운 것, 액정 배향제 용액이 소량이어도 좋은 것 등의 장점이 있어, 액정 패널의 비용 절감, 수율 개선이 기대되고 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

잉크젯 인쇄법은, 상술한 바와 같은 장점은 있지만, 이에 적합한 액정 배향제는 아직 제안되어 있지 않으며, 종래의 폴리이미드, 폴리아믹산에 있어서는 사용되는 용제에 따른 잉크젯 인쇄기의 손상, 폴리이미드, 폴리아믹산 용액의 점도 특성 등의 관점에서 안정된 인쇄 상태를 유지할 수 없다는 문제점이 있었다.

(1) 잉크젯 인쇄법에서는 미세한 노즐로부터 액정 배향제를 고속으로 분출시킬 필요가 있어 액정 배향제의 점도 특성이 중요한 요인이 된다. 즉, 용액에 강한 외력을 가했을 때의 저항이 적고 유동성이 우수한 것 등이다. 또한, 노즐 부재에는 일부 유기 재료가 사용되는 경우가 있어, 액정 배향제가 이 유기 재료를 침범하지 않는 것도 중요하며, 종래부터 액정 배향제의 용제로서 사용되어 온 N-메틸피롤리돈 등 용해성이 강한 용제 함량을 적게 할 필요가 있다. 이러한 관점에서, 각종 용제에 대한 용해성이 높은 폴리아믹산계 재료가 적합하다고 생각된다.

(2) 한편, 액정 배향막으로서의 요구 성능은 점점 더 고도화되고 있고, 단일 재료로는 고전압 유지율, 고프리틸트각, 저잔류 DC 등이 충족시킬 수 없었다. 이들 요구 성능을 모두 충족시키기 위한 수단으로서 저잔류 DC가 우수한 폴리아믹산과 고전압 유지율, 고프리틸트각이 우수한 폴리이미드를 혼합하는 기술이 알려져 있다.

상기 (1),(2)의 상황으로부터, 유동성, 용해성이 우수한 폴리아믹산과 폴리이미드 복합체가 잉크젯 인쇄용으로서 바람직하다는 것이 예상된다. 그러나, 본 발명자의 연구에 의해, 단순히 폴리아믹산과 폴리이미드를 혼합한 것에서는, 잉크젯 인쇄시의 전단 및 열에 의해 양자가 분리되어, 분출 안정성, 액정 배향막으로서의 성능 안정성이 결여되는 원인이 되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명에서는 특정한 구조를 함유하는 폴리아믹산과 폴리이미드를 블록 공중합체라는 수법을 사용하여 복합화시킴으로써, 분출 안정성, 액정 배향막의 성능 안정성, 잉크젯 장치에 대한 안정성이 우수한 액정 배향제의 제조에 성공하였다.

즉, 본 발명의 목적은 신규한 액정 배향제 및 그것을 이용한 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다.

본 발명의 다른 목적은, 폴리아믹산 블록과 폴리이미드 블록으로 이루어지는 블록 공중합체를 함유하여 이루어진 액정 배향제 및 그것을 이용한 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다.

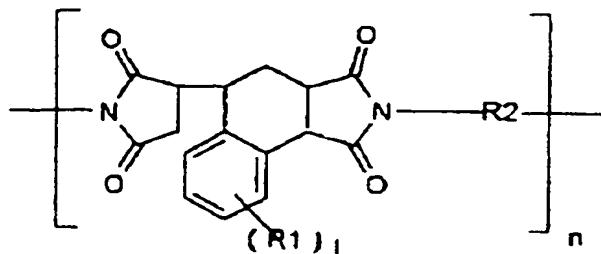
본 발명의 또 다른 목적은, 분출 안정성, 액정 배향막의 성능 안정성 및 잉크젯 장치에 대한 안정성이 우수한 액정 배향제 및 그것을 이용한 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다.

본 발명의 또 다른 목적 및 잇점은, 이하의 설명으로부터 확실해질 것이다.

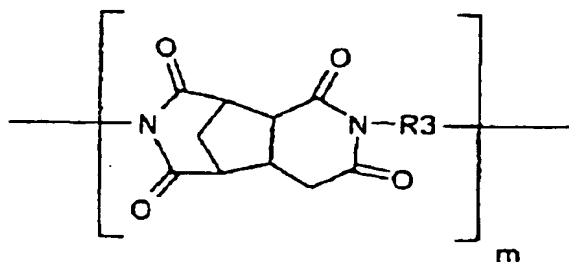
발명의 구성 및 작용

본 발명에 따르면, 본 발명의 상기 목적 및 잇점은 제1 폴리이미드 블록과 제2 폴리아믹산 블록을 분자 중에 함유하여 이루어지는 블록 공중합체로서, 상기 제1 폴리이미드 블록은 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위를 함유하여 이루어지고, 또한 상기 제2 폴리아믹산 블록은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위를 함유하여 이루어지는 블록 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제에 의해 달성된다.

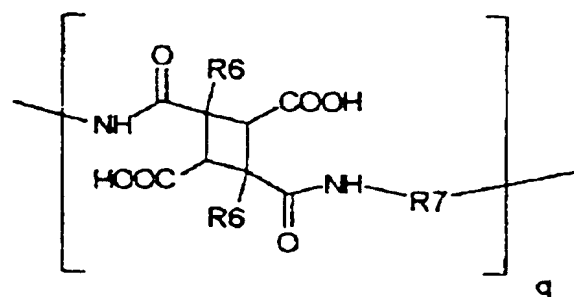
[화학식1]



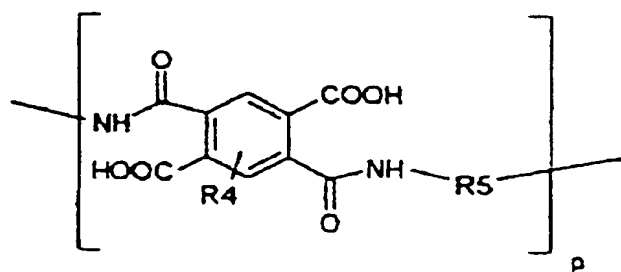
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



상기 식에서, R¹, R⁴, R⁶은 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, R², R³, R⁵, R⁷은 2가의 유기기를 나타내며, l은 1 내지 4의 정수를 나타내고, m, n, p 및 q는 반복 단위수를 나타내는 양수이다.

이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.

본 발명의 액정 배향제는, 상기 화학식 1 및(또는) 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 갖는 제1 폴리아미드 블록과, 이와 결합한 상기 화학식 3 및(또는) 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 갖는 제2 폴리아믹산 블록으로 이루어지는 블록 공중합체를 함유하여 이루어진다.

상기 화학식 1에서, R^1 은 수소 원자 또는 알킬기이다. 알킬기는 직쇄상일 수도, 분지쇄상일 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 들 수 있다. 또한, R

2 는 2가의 유기기이고, 바람직하게는 2가의 지환식기 또는 2가의 방향족기이다. 2가의 지환식기 또는 2가의 방향족기로서는, 예를 들어 후술하는 지환식 디아민 또는 방향족 디아민에서 아미노기를 제외한 2가의 잔기를 들 수 있다. 반복 단위 수 n 은 바람직하게는 통상 3 내지 2,000이고, 보다 바람직하게는 3 내지 100이다.

상기 화학식 2에서, R^3 은 2가의 유기기이고, 바람직하게는 2가의 지환식기 또는 2가의 방향족기이다. 이들의 구체예로서는, 상기 R

2 의 그것과 동일한 것을 들 수 있다. 반복 단위 수 m 은 바람직하게는 3 내지 2,000이고, 보다 바람직하게는 3 내지 100이다.

또한, 상기 화학식 3에서 R^6 은 수소 원자 또는 알킬기이다. 알킬기는 직쇄상일 수도, 분지쇄상일 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 들 수 있다.

R^7 은 2가의 유기기이고, 바람직하게는 2가의 지환식기 또는 2가의 방향족기이다. 2가의 지환식기 또는 2가의 방향족기로서는, 예를 들면 후술하는 지환식 디아민 또는 방향족 디아민에서 아미노기를 제외한 2가의 잔기를 들 수 있다. 반복 단위 수 q 는 바람직하게는 2 내지 1,000이고, 보다 바람직하게는 2 내지 100이다.

또한, 화학식 4에서 R^4 은 수소 원자 또는 알킬기이다. 알킬기는 직쇄상일 수도, 분지쇄상일 수도 있으며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 들 수 있다.

R^5 은 2가의 유기기이고, 바람직하게는 2가의 지환식기 또는 2가의 방향족기이다. 이들의 구체예로서는, 상기 R

7 의 그것과 동일한 것을 들 수 있다. 반복 단위 수 p 는 바람직하게는 2 내지 1,000이고, 보다 바람직하게는 2 내지 100이다.

또한, 블록 공중합체 중의 제1 폴리아미드 블록의 중량비(ρ_1)와 제2 폴리아믹산 블록의 중량비(ρ_2)는, $\rho_1 < \rho_2$ 인 것이 바람직하고, $\rho_1 > \rho_2$ 에서는 높은 전단에서의 점도가 과대하여 잉크젯 도포에 적합하지 않고, 통상의 플렉소 인쇄법에 있어서도 평준화가 불량하여 막 두께 균일성이 뒤떨어지는 경우가 있다.

<블록 공중합체의 제조 방법> 이어서, 본 발명의 블록 공중합체의 제조 방법에 대해서 설명한다. 본 발명의 블록 공중합체는, ① 분자 말단에 아미노기를 갖는 폴리아믹산 초기 중합체(A)를 제조하기 위한 「공정 A」, ② 분자 말단에 테트라카르복실산류에 유래하는 반응성기를 갖는 폴리아미드 초기 중합체(B)를 제조하기 위한 「공정 B」 및 상기 폴리아믹산 초기 중합체(A)와 상기 폴리아미드 초기 중합체(B)를 반응시키는 「공정 C」를 실행함으로써 제조할 수 있다. 또한, 테트라카르복실산 말단의 폴리아믹산 초기 중합체와 아미노기 말단의 폴리아미드 초기 중합체로부터 본 발명의 블록 공중합체를 얻는 것도 가능하지만, 초기 중합체의 반복 단위수가 시간 경과에 따라 변화하기 쉽기 때문에 공정 A, B, C의 방법이 바람직하다. 이하 공정 A, B, C를 설명한다.

<공정 A> 이 공정 A에서는, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 유기기 RA를 갖는 테트라카르복실산류 및 유기기 QA를 갖는 디아민을 반응시킨다. 사용되는 테트라카르복실산의 몰 수에 대하여, 디아민을 그 몰수가 예를 들어 1.001 내지 2배가 되도록 당량량을 초과한 과잉량으로 사용함으로써, 분자 말단에 아미노기를 갖는 반복 단위수 β 의 폴리아믹산 초기 중합체(A)를 제조한다.

공정 B: 이 공정 B에서는, 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이 유기기 RB를 갖는 테트라카르복실산류 및 유기기 QB를 갖는 디아민을 반응시킨다. 사용되는 디아민의 몰수에 대하여, 테트라카르복실산을 그 몰수가 예를 들어 1.001 내지 2배가 되도록 당량량을 초과한 과잉량으로 사용함으로써, 분자 말단에 테트라카르복실산류에 유래하는 반응성기를 갖는 폴리아믹산을 제조한다. 이어서, 후술하는 이미드화 처리를 행하여, 반복 단위수 α 의 폴리아미드 초기 중합체(B)를 얻는다.

공정 C: 이 공정 C에서는, 공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A)의 말단 아미노기와 공정 B에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B)의 말단 테트라카르복실산에 유래하는 반응성기를 공정 A 또는 공정 B와 동일하게 반응시킴으로써, 하기 반응식 3에서 나타난 바와 같이, 핵 원자단 RA에 2가의 결합기(-CO-NH-)를 개재시키고 결합한 유기기 QA와의 결합체를 반복 단위로 하는 폴리아믹산 블록(A) 및 동일한 핵 원자단 RB와 유기기 QB와의 결합체를 반복 단위로 하는 폴리아미드 블록(B)가 결합되어 이루어지는 블록 공중합체를 제조한다.

또한, 공정 C에서는, 다음의 방법으로 얻어지는 블록 공중합체를 분자량이 조절된 말단 수식형 블록 공중합체로 할 수 있다. 이 말단 수식형 블록 공중합체는 도포 특성 등의 개선에 이용할 수 있다. 이러한 말단 수식형의 것은 공정 C의 반응계에 산일무수물, 모노아민 화합물, 모노이소시아네이트 화합물 등을 첨가함으로써 합성할 수 있다. 여기에서, 산일무수물로서는, 예를 들어 무수 말레인, 무수 프탈산, 무수 이타콘산, n-데실숙신산 무수물, n-도데실숙신산 무수물, n-테트라데실숙신산 무수물, n-헥사데실숙신산 무수물 등을 들 수 있다. 또한, 모노아민 화합물로서는, 예를 들어 아닐린, 시클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민, n-운데실아민, n-도데실아민, n-트리데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-헵타데실아민, n-옥타데실아민, n-에이코실아민, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, p-[N-(2-아미노에틸)아미노메틸]페닐트리메톡시실란, N,N-비스 [3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, N-3-트리메톡시실릴프로필-m-페닐렌디아민 등을 들 수 있다. 또한, 모노이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 페닐이소시아네이트, 나프틸이소시아네이트, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

공정 A 또는 공정 B에서 사용하는 테트라카르복실산, 디아민으로서의 이하에 예시하는 화합물 중에서 복수의 화합물을 병용하여 사용하는 것이 가능하다. 또한, 공정 A 또는 공정 B와 동일하게 제조된 폴리아믹산 초기 중합체 및(또는) 폴리이미드 초기 중합체의 1종 이상을 공정 C에서 반응시킴으로써, 또는 공정 C와 동일하게 반응시킴으로써, 3종 이상의 블록이 포함되어 이루어지는 블록 공중합체를 제조할 수도 있다.

공정 A에서 사용되는 테트라카르복실산 이무수물의 구체예로서는, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물에서 선택되는 1종 이상을 바람직하게 사용할 수 있다.

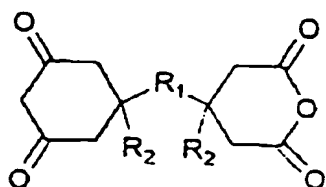
또한, 공정 B에서 사용되는 테트라카르복실산 이무수물의 구체예로서는, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-7-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-7-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물에서 선택되는 1종 이상을 바람직하게 사용할 수 있다.

또한, 공정 A 및 공정 B에서는, 본 발명의 특징을 해치지 않는 범위, 바람직하게는 전체 테트라카르복실산 이무수물의 20 몰%이하의 사용량으로 이들 산이무수물과 후술하는 테트라카르복실산 이무수물을 병용하여 사용할 수 있다.

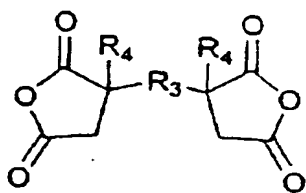
공정 A 및(또는) 공정 B에서 병용하여 사용되는 테트라카르복실산 무수물로서는, 이하에 예시하는 지환식 테트라카르복실산 이무수물 및 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다. 또한, 공정 A에서는 공정 B에서 사용되는 것으로서 예시된 테트라카르복실산 이무수물을, 또한 공정 B에서는 공정 A에서 사용되는 것으로서 예시된 테트라카르복실산 이무수물을 각각 20 몰% 이하의 사용량으로 사용할 수도 있다.

지환식 테트라카르복실산 이무수물로서는, 예를 들어 1,3-디클로로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥실테트라카르복실산 이무수물, 3,5,6-트리카르복시노르보르난-2-아세트산 이무수물, 2,3,4,5-테트라히드로푸란테트라카르복실산 이무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸랄)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 이무수물, 비시클로[2,2,2]-옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물 및 하기 화학식 5, 6으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

[화학식5]



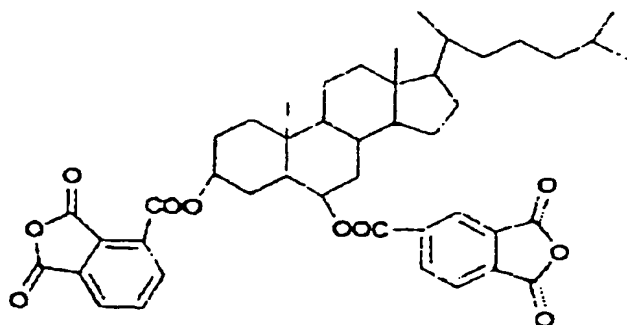
[화학식6]



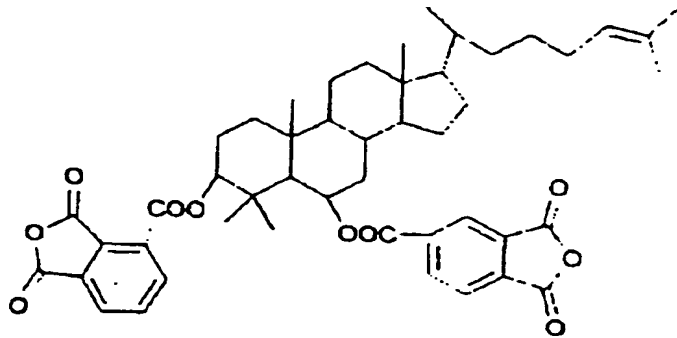
식 중, R_1 및 R_3 은 방향족을 갖는 2가의 유기기를 나타내고, R_2 및 R_4 는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 복수개 존재하는 R_2 및 R_4 는 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

방향족 테트라카르복실산 이무수물로서는, 예를 들어 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디메틸디페닐실란테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-테트라페닐실란테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-푸란테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술폰 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐프로판 이무수물, 3,3',4,4'-퍼플루오로이소프로필리덴디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 비스(프탈산)페닐포스핀옥사이드 이무수물, p-페닐렌-비스(트리페닐프탈산) 이무수물, m-페닐렌-비스(트리페닐프탈산) 이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐에테르 이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐메탄 이무수물, 에틸렌글리콜-비스(안히드로트리멜리트산), 프로필렌글리콜-비스(안히드로트리멜리트산), 1,4-부탄디올-비스(안히드로트리멜리트산), 1,6-헥산디올-비스(안히드로트리멜리트산), 1,8-옥탄디올-비스(안히드로트리멜리트산), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판-비스(안히드로트리멜리트산) 및 하기 화학식 7 내지 10으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

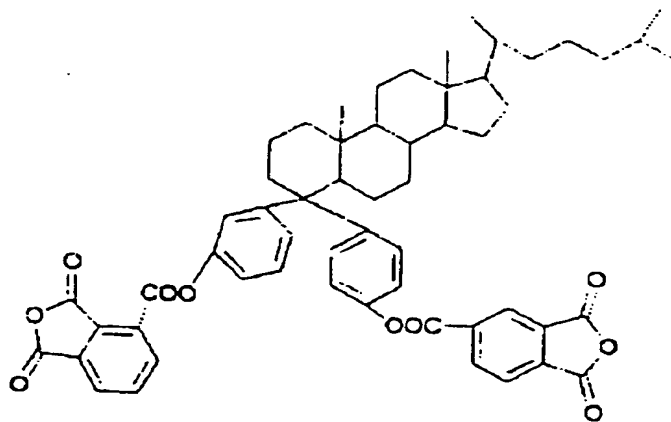
[화학식7]



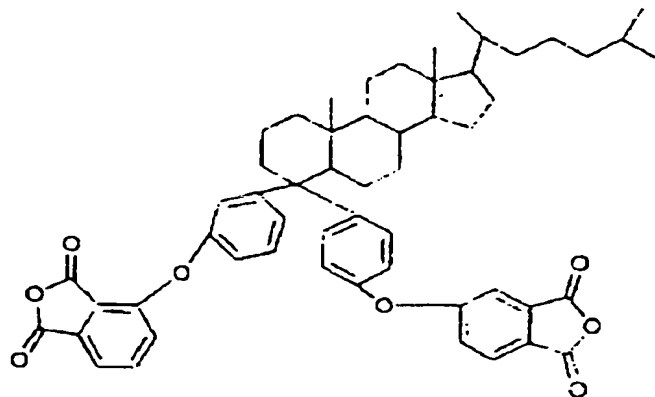
[화학식8]



[화학식9]



[화학식10]



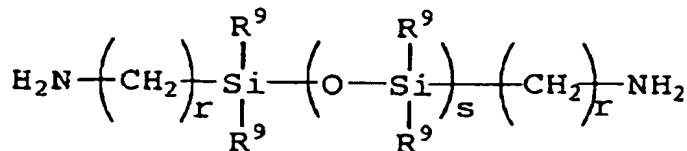
공정 A 및(또는) 공정 B에서 사용되는 디아민 화합물로서는, 지방족 디아민 화합물, 방향족 디아민 화합물 등을 들 수 있다.

지방족 디아민 화합물로서는, 예를 들어 1,1-메타크실릴렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 4,4'-디아미노헵타메틸렌디아민 등의 지방족디아민; 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 테트라히드로디시클로펜타디엔디아민, 헥사히드로-4,7-메타노인다닐렌디메틸렌디아민, 트리시클로 [6.2.1.0

2,7]-운데실렌디메틸디아민, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 2,5-비스(아미노메

틸)비시클로[2.2.1]헵탄, 2,6-비스(아미노메틸)비시클로[2.2.1]헵탄 등의 지환식 디아민; 및 하기 화학식 11로 표시되는 디아미노오르가노실록산 등을 들 수 있다.

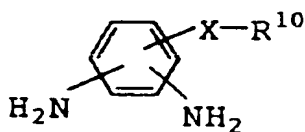
[화학식11]



상기 식에서, R⁹는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소기를 나타내고, 복수개 존재하는 R⁹는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, r은 1 내지 3의 정수이고, s는 1 내지 20의 정수이다.

방향족 디아민 화합물로서는, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,5-디아미벤조산, 1-헥사데카놀 시-2,4-디아미노벤젠, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노벤조아닐리드, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 1,5-디아미노나프탈렌, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 5-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 6-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-히드로안트라센, 2,7-디아미노플루오렌, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4'-메틸렌-비스(2-클로로아닐린), 2,2',5,5'-테트라클로로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디클로로-4,4'-디아미노-5,5'-디메톡시비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-(p-페닐렌디이소프로필리덴)디아닐린, 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디아닐린, 2,2'-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐, 4,4'-비스[(4-아미노-2-트리플루오로메틸)페녹시]-옥타플루오로비페닐 등의 방향족 디아민; 2,3-디아미노피리딘, 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미딘, 5,6-디아미노-2,3-디시아노피라진, 5,6-디아미노-2,4-디히드록시피리미딘, 2,4-디아미노-6-디메틸아미노-1,3,5-트리아진, 1,4-비스(3-아미노프로필)피페라진, 2,4-디아미노-6-이소프로폭시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-메톡시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-메틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-1,3,5-트리아진, 4,6-디아미노-2-비닐-s-트리아진, 2,4-디아미노-5-페닐티아졸, 2,6-디아미노푸린, 5,6-디아미노-1,3-디메틸우라실, 3,5-디아미노-1,2,4-트리아졸, 6,9-디아미노-2-에톡시아크리딘락테이트, 3,8-디아미노-6-페닐페난트리딘, 1,4-디아미노피페라진, 3,6-디아미노아크리딘, 비스(4-아미노페닐)페닐아민 및 하기 화학식 12 및 13으로 표시되는 화합물 등의 분자 내에 2개의 1급 아미노기 및 이 1급 아미노기 이외의 질소 원자를 갖는 디아민;

[화학식12]



상기 식에서, R¹⁰은 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 피페리딘 및 피페라진에서 선택되는 질소 원자를 포함하는 환 구조를 가진 1가의 유기기를 나타내고, X는 2가의 유기기를 나타낸다.

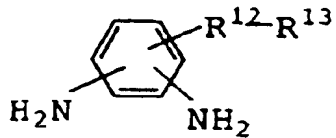
[화학식13]



상기 식에서, R¹¹은 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 피페리딘 및 피페라진에서 선택되는 질소 원자를 포함하는 환 구조를 가진 2가의 유기기를 나타내고, X는 2가의 유기기를 나타내며, 복수개 존재하는 X는 동일하거나 상이할 수 있다.

하기 화학식 14로 표시되는 모노 치환 페닐렌디아민류;

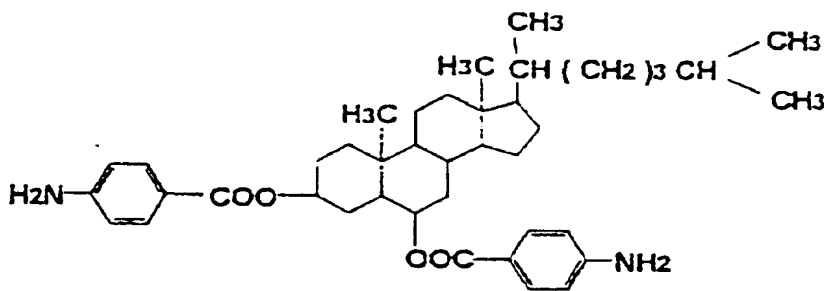
[화학식14]



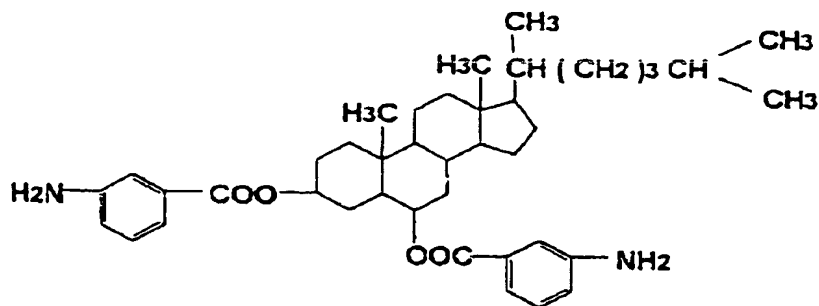
상기 식에서, R¹²는 -O-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH- 및 -CO-에서 선택되는 2가의 유기기를 나타내고, R¹³은 스테로이드 골격, 트리플루오로메틸기 및 플루오로기에서 선택되는 기를 가진 1가의 유기기 또는 탄소수 6 내지 30의 알킬기를 나타낸다.

하기 화학식 15 내지 27로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 디아민 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

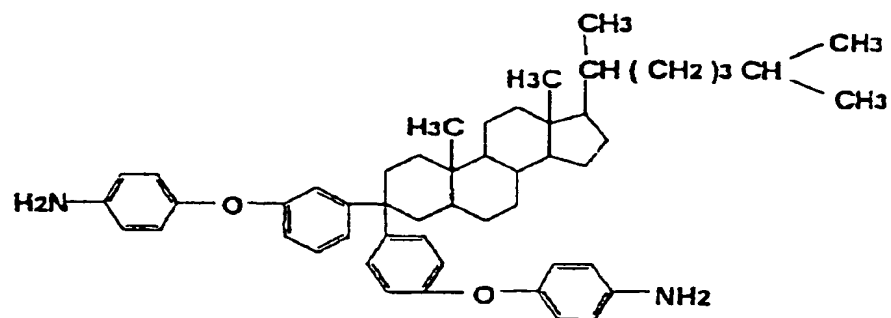
[화학식15]



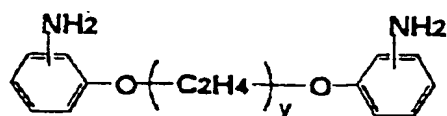
[화학식16]



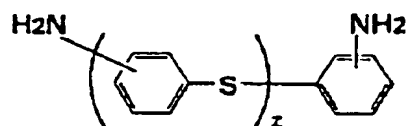
[화학식17]



[화학식18]

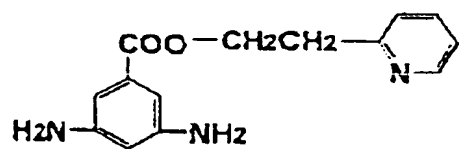


[화학식19]

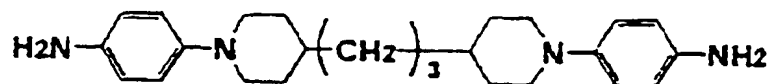


상기 식에서, y는 2 내지 12의 정수이고, z는 1 내지 5의 정수이다.

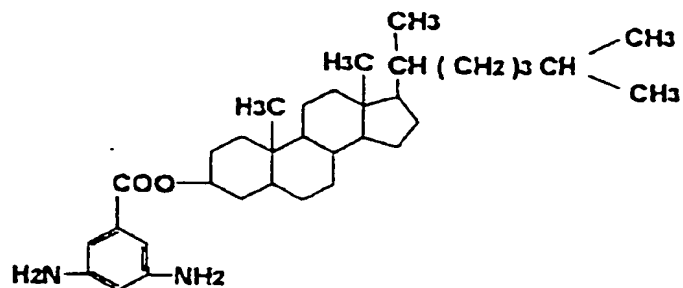
[화학식20]



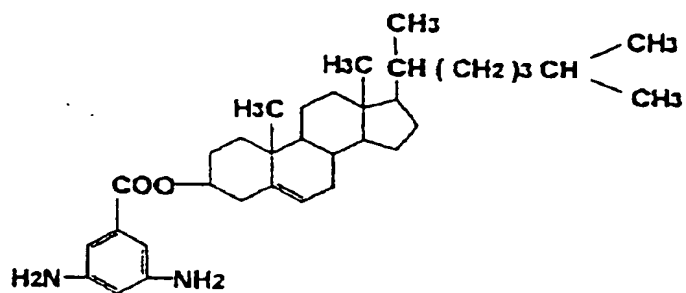
[화학식21]



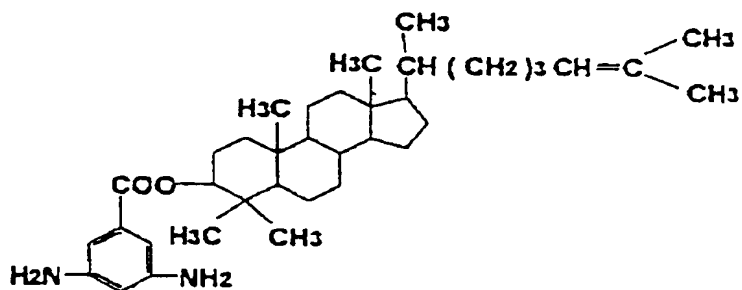
[화학식22]



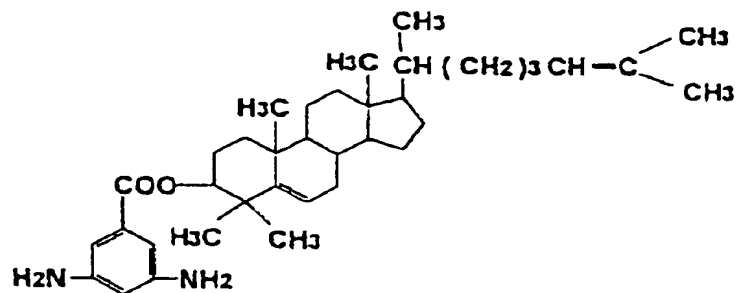
[화학식23]



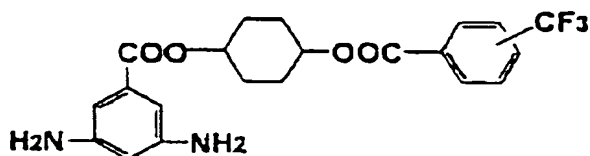
[화학식24]



[화학식25]



[화학식26]



[화학식27]



이들 중, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 1-헥사데카녹시-2,4-디아미노벤젠, 테트라히드로디시클로펜타디에닐렌디아민, 헥사히드로-4,7-메타노인다닐렌디메틸렌디아민, 트리시클로[6.2.1.0

2,7]-운데실렌디메틸디아민, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 2,5-비스(아미노메틸)비시클로[2.2.1]헵탄, 2,6-비스(아미노메틸)비시클로[2.2.1]헵탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐설폰, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,5-디아미노벤조산, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-히드로안트라센, 2,7-디아미노플루오렌, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-(p-페닐렌디이소프로필리덴)디아닐린, 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디아닐린, 1,1-메타크실렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 4,4-디아미노헵타메틸렌디아민 및 상기 화학식 15 내지 27로 표시되는 화합물이 바람직하다.

이들 디아민은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

공정 A, 공정 B 및 공정 C에서의 반응은 유기 용매 중에서 바람직하게는 0 내지 200 °C, 보다 바람직하게는 0 내지 100 °C의 온도 조건하에서 행해진다.

이 반응에 사용하는 유기 용매로서는 생성하는 폴리아믹산을 용해할 수 있는 것이면 특히 제한되지 않고, 예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, γ-부티로락톤, 테트라메틸요소, 헥사메틸포스포트리아미드 등의 비양성자성 극성 용매; m-크레졸, 크실레놀, 페놀, 할로겐화페놀 등의 페놀계 용매를 들 수 있다. 유기 용매의 사용량은, 테트라카르복실산류 및 디아민의 총량이 반응 용액의 전량에 대하여 0.1 내지 30 중량%의 비율이 되는 양인 것이 바람직하다.

이 유기 용매에는, 빈용매인 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 할로겐화 탄화수소류, 탄화수소류를 생성하는 폴리아믹산 초기 중합체가 석출되지 않을 정도의 비율로 병용할 수 있다. 이러한 빈용매로서는, 예를 들어 에틸알코올, 시클로헥산올, 프로필렌글리콜, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 말론산디에틸, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 에틸렌글리콜-프로필에테르, 에틸렌글리콜에테르아세테이트, 테트라히드로푸란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 헥산, 헵탄, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다.

공정 B에서의 이미드화 반응은, 반응식 2에서의 중간 생성물(폴리아믹산)을 유기 용매에 용해하고, 이 용액 중에 탈수제 및 탈수 폐환 촉매를 첨가하여 필요에 따라 가열하는 방법에 의해 행해진다. 또한, 공정 B에서 탈수 폐환 반응 조건을 선택함으로써, 부분적으로 탈수 폐환 반응된 폴리이미드도 바람직하게 사용할 수 있다. 탈수제로서는, 예를 들어 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 트리플루오로아세트산 등의 산무수물을 사용할 수 있다. 탈수제의 사용량은, 폴리아믹산의 반복 단위 1 몰에 대하여 0.01 내지 20 몰로 하는 것이 바람직하다. 또한, 탈수 폐환 촉매로서는, 예를 들어 피리딘, 콜리딘, 루티딘, 트리에틸아민 등의 3급 아민을 사용할 수 있다. 그러나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 탈수 폐환 촉매의 사용량은 사용하는 탈수제 1 몰에 대하여 0.01 내지 10 몰로 하는 것이 바람직하다. 또한, 탈수 폐환 반응에 사용되는 유기 용매로서는, 앞서 예시한 유기 용매를 들 수 있다. 그리고, 탈수 폐환 반응의 반응 온도는 통상 0 내지 180 °C, 바람직하게는 10 내지 150 °C가 된다.

그러나, 이들 블록 공중합체는 상호 구조가 다른 2종 또는 3종 이상의 복수종류의 폴리이미드계 블록, 폴리아믹산계 블

특이 결합된 것이기 때문에, 기본적으로 폴리아믹산 또는 폴리아미드로서의 본래적인 특성을 가짐과 동시에, 각 블록에 관한 폴리아믹산 또는 폴리아미드의 단독중합체가 갖는 복수 종류의 특성을 갖춘 것이 된다. 즉, 예를 들어 제1 폴리아미드 성분과 제2 폴리아믹산 성분이 각각 블록으로서 분자 중에 공존함으로써, 해당 제1 블록을 구성하는 폴리아미드의 단독중합체가 갖는 제1 특성과, 제2 블록을 구성하는 폴리아믹산의 단독중합체가 갖는 제2 특성을 동시에 갖는 것이 된다. 또는, 해당 블록 공중합체의 특성은, 일정 블록을 구성하는 폴리아미드의 단독중합체 특성이 상이한 블록을 구성하는 폴리아믹산의 단독중합체 특성에 의해 변성된 상태의 것이 된다고 할 수 있다.

이러한 특성은, 제1 폴리아미드와 제2 폴리아믹산의 단순한 혼합물에 의해서는 얻을 수 없는 것이며, 또한, 제1 폴리아미드와 제2 폴리아믹산을 얻기 위해서 사용되는 모든 테트라카르복실산류와 디아민을, 예를 들어 일괄적으로 반응시킨 경우에도 얻을 수 없는 것이다.

즉, 본 발명의 블록 공중합체는, 통상의 수단으로서는 동시에 얻을 수 없는 복수의 양호한 특성을 함께 갖는 공중합체라고 할 수 있다.

본 발명의 블록 공중합체의 특성은, 그것을 구성하는 각 블록에서의 반복 단위의 구조 여하와, 그 반복 단위수 또는 그 비율에 의해 결정된다. 따라서, 그들 요소를 제어함으로써, 최종적으로 얻어지는 폴리아미드계 블록 공중합체의 특성을 제어하는 것이 가능하다.

즉, 각 블록의 생성에 사용되는 테트라카르복실산, 디아민의 종류를 선택하고, 그 사용량 또는 사용 비율을 조정함으로써 얻어지는 블록 공중합체를 구성해야 할 블록 수, 각각의 종류 및 그들의 비율을 제어하면, 이에 따라 최종적으로 얻어지는 블록 공중합체의 특성을 제어하는 것이 가능하다.

<액정 배향제> 이어서, 상기 블록 공중합체를 사용한 액정 배향제에 대해서 설명한다. 본 발명의 액정 배향제에 있어서의 블록 중합체의 함유 비율은 점성, 휘발성 등을 고려하여 선택되지만, 바람직하게는 액정 배향제 전체에 대하여 0.1 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 범위가 된다. 즉, 중합체 용액으로 이루어지는 액정 배향제는 인쇄법, 스프인 코팅법 등에 의해 기판 표면에 도포되고, 이어서 이것을 건조함으로써 배향막 재료인 피막이 형성되는데, 중합체의 함유 비율이 0.1 중량% 미만인 경우에는, 이 피막의 막 두께가 너무 얇아 양호한 액정 배향막을 얻지 못하는 경우가 있고, 20 중량%를 넘는 경우에는 피막의 막 두께가 너무 두꺼워 양호한 액정 배향막을 얻기 어렵고, 또한, 액정 배향제의 점도가 증대하여 도포 특성이 뒤떨어지는 것이 되는 경우가 있다.

또한, 본 발명에서 사용되는 액정 배향제는 특정 구조의 블록 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하지만, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 다른 구조의 폴리아믹산 및(또는) 폴리아미드를 혼합하여 사용할 수도 있다.

중합체를 용해시키는 유기 용매로서는 중합체를 용해할 수 있는 것이면 특히 제한되지 않으며, 예를 들어 폴리아믹산의 합성 반응 및 탈수 폐한 반응에 사용되는 것으로서 예시한 용매를 들 수 있다. 또한, 폴리아믹산의 합성 반응시 병용할 수 있는 것으로서 예시한 빈용매도 적절히 선택하여 병용할 수 있다. 또한, 본 발명의 액정 배향제를 잉크젯법에 의해 도포하는 경우 장치 부재의 손상을 억제하는 관점에서 N-메틸피롤리돈의 함유량을 전체 용매량의 20 중량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 액정 배향제는 중합체와 도포되는 기판 표면과의 접착성을 더욱 향상시키는 관점에서 관능성 실란 함유 화합물 및 에폭시 화합물이 배합되어 있을 수도 있다. 이러한 관능성 실란 함유 화합물로서는, 예를 들어 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-트리메톡시실릴프로필트리메틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리메틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, 9-트리메톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

또한, 에폭시기 함유 화합물로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3-(N-알릴-N-글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N,N-디글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다. 이들 중, 분자 내에 3급 질소 원자를 갖는 화합물이 바람직하다. 이들 화합물의 배합 비율은 중합체 100 중량부에 대하여 통상 40 중량부 이하, 바람직하게는 0.1 내지 30 중량부이다.

〈액정 표시 소자〉 본 발명에서의 액정 배향제를 사용하여 얻어지는 본 발명의 액정 표시 소자는, 예를 들어 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다.

(1) 패터닝된 투명 도전막이 설치된 기판의 투명 도전막측에, 액정 배향제를 예를 들어 롤 코터법, 스핀너법, 인쇄법 등의 방법에 의해 도포하고, 이어서 도포면을 가열함으로써 피막을 형성한다. 여기에서 기판으로서, 예를 들어 플로트 유리, soda 유리 등의 유리, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카르보네이트 등의 플라스틱 필름 등으로 이루어지는 투명 기판을 사용할 수 있다. 기판의 일면에 설치된 투명 도전막으로서, 예를 들어 SnO

₂로 이루어지는 NESA막, In₂O₃-SnO₂로 이루어지는 ITO막 등을 사용할 수 있다. 이들 투명 도전막의 패터닝에는 포토-에칭법, 미리 마스크를 사용하는 방법 등이 이용된다.

액정 배향제의 도포에 있어서는, 기판 및 투명 도전막과 도막과의 접착성을 더욱 양호하게 하기 위하여, 기판 및 투명 도전막상에 미리 관능성 실란 함유 화합물, 티타네이트 등을 도포할 수도 있다. 도포 방식은 종래부터 플렉소 인쇄법이 주류였지만, 본 발명의 액정 배향제에 있어서는 플렉소 인쇄법은 물론, 잉크젯 인쇄법에서도 도포가 가능하다. 또한, 도포막의 건조 온도는 바람직하게는 80 내지 250 °C이고, 보다 바람직하게는 120 내지 200 °C이다. 형성되는 피막의 막 두께는, 통상 0.001 내지 1 μm, 바람직하게는 0.005 내지 0.5 μm이다.

형성된 피막은 피막 표면을 예를 들어 나일론, 레이온, 면 등의 섬유로 이루어지는 천을 감은 롤러로 일정 방향으로 문지르는 러빙 처리를 행함으로써, 액정 분자의 배향능이 피막에 부여되어 액정 배향막이 된다. 또한, 러빙 처리시에 발생하는 미분체(이물)를 제거하여 피막 표면을 깨끗한 상태로 하기 위하여, 형성된 액정 배향막을 이소프로필알코올 등으로 세정하는 것이 바람직하다. 또한, 러빙 처리에 의한 방법 이외에, 피막 표면에 편광 자외선, 이온 빔, 전자 빔 등을 조사하여 배향능을 부여하는 방법 및 일축 연신법, 랑뮤어-블로젯트(Langmuir Blodgett)법 등으로 피막을 얻는 방법 등에 의해, 액정 배향막을 형성할 수도 있다.

또한, 상기 처리에 의해 형성된 액정 배향막에, 예를 들어 일본 특허 공개 제(평)8-234207호, 제(평)7-168187호, 제(평)6-222366호 또는 일본 특허 공개 제(평)6-281937호에 개시되어 있는 자외선, 이온 빔, 전자 빔을 부분적으로 조사함으로써, 프리틸트각을 변화시키는 처리를 행하는 방법, 또는 일본 특허 공개 제(평)5-107544호에 개시되어 있는 상기 배향 처리된 액정 배향막상에 레지스트막을 부분적으로 형성하고, 선행의 액정 배향 방향과는 다른 방향으로 배향 처리를 행한 후, 상기 레지스트막을 제거하고, 액정 배향막의 배향능을 변화시키는 처리를 행하는 방법에 의해, 액정 표시 소자의 시계 특성을 개선하는 것이 가능하다.

(3) 상기한 바와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기판을 두장 제작하고, 각각의 액정 배향막에서의 프리틸트각의 방향이 직교 또는 역평행이 되도록, 두장의 기판을 간극(셀 간격)을 끼워 대향시키고, 두장의 기판 주변부를 밀봉제를 사용하여 접합시키고, 기판의 표면 및 밀봉제에 의해 구획된 셀 겹내에 액정을 충전하고, 충전 구멍을 밀봉하여 액정 셀을 구성한다. 그리고, 액정 셀의 외표면, 즉 액정셀을 구성하는 각각의 기판 다른 면측에, 편광판을 그 편광 방향이 해당 기판의 일면에 형성된 액정 배향막의 액정 배향 방향과 일치 또는 직교하도록 접합시킴으로써, 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.

상기 밀봉제로서는, 예를 들어 경화제 및 스페이서로서의 산화알루미늄구를 함유한 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다.

상기 액정으로서, 예를 들어 네마틱형 액정, 스멕틱형 액정을 들 수 있다. 그 중에서도 네마틱형 액정이 바람직하고, 예를 들어 시프 베이스계 액정, 아족시계 액정, 비페닐계 액정, 페닐시클로헥산계 액정, 에스테르계 액정, t-페닐계 액정, 비페닐시클로헥산계 액정, 피리미딘계 액정, 디옥산계 액정, 비시클로옥탄계 액정, 큐반계 액정 등이 사용된다. 또한, 이들 액정에 예를 들어 콜레스틸클로라이드, 콜레스테릴노나에이트, 콜레스테릴카르보네이트 등의 콜레스테릭 액정 및 상품명 "C-15", "CB-15"(멜크사 제조)로서 판매되고 있는 키랄제 등을 첨가하여 사용할 수도 있다. 또한, p-데실록시벤질리덴-p-아미노-2-메틸부틸신나메이트 등의 강유전성 액정도 사용할 수 있다.

또한, 액정 셀의 외측에 사용되는 편광판으로서, 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서 요오드를 흡수시킨 H막이라고 불리우는 편광막을 아세트산셀룰로오스 보호막 사이에 끼운 편광판 또는 H막 그 자체로 이루어지는 편광판 등을 들 수 있다.

〈실시예〉 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하겠지만, 본 발명은 이들 실시예로 제한되는 것은 아니다.

이하의 실시예 및 비교예에 의해 제작된 액정 배향제의 성질, 액정 표시 소자 용도로 사용할 때의 성능 평가 방법을 이하에 나타낸다.

[블록 공중합체의 용해성] 고형분 농도 4 중량%의 γ-부티로락톤 용액으로서 조정된 액정 배향제 50 g에 그 빈용매가 되는 부틸셀로솔브를 첨가하여 생성될 때까지 첨가하고, 부틸셀로솔브를 어느 정도 첨가할 수 있는가를 용해성의 지표로 삼았다. 첨가량이 많을 수록 용해성은 양호하다.

[잉크젯 도포성] 고형분 농도 2 중량%로 조정된 배향제 용액을 JET-CM 연속식 잉크젯 프린터(기슈 기켄 고교 주식회사 제조) 장치를 사용하여, 액정 배향제를 ITO 기판으로 건조막 두께가 800 Å 이 되는 액량으로 도포하였다. 이어서, 180 °C에서 건조시키고, 건조막의 요철을 측정식 막 두께 측정계로 측정하여, 최대 막 두께와 최저 막 두께의 차이를 막 두께 균일성으로 하여 평가하였다. 또한, 잉크젯 도포의 개시시와 5시간 연속 도포 시점에서의 막 두께 균일성을 비교함으로써 인쇄의 안정성을 평가하고, 개시시와 5시간 후의 차이가 50 Å 이하의 경우를 양호하다고 하였다.

[액정의 배향성] 액정 표시 소자에 전압을 온·오프시켰을 때의 액정 셀 중의 이상 도메인의 유무를 현미경으로 관찰하고, 이상 도메인이 없는 경우를 "양호"하다고 판단하였다.

[액정 표시 소자의 프리틸트각] 문헌 (T.J. Schiffer, et.al., J. Appl. Phys., vol. 19, 2013(1980))에 기재된 방법에 따라 He-Ne 레이저광을 사용하는 결정 회전법에 의해 측정하였다.

[액정 표시 소자의 전압 유지율] 액정 표시 소자에 5 V의 전압을 60 마이크로초의 인가 시간, 500 밀리초의 스캔으로 인가한 후, 인가 해제로부터 500 밀리초 후의 전압 유지율을 측정하였다. 측정 장치는 주식회사 도요 테크니카 제조 VHR-1를 사용하여, 60 °C에서 행하였다.

[액정 표시 소자의 잔상 소거 시간] 액정 표시 소자에 직류 전압 20 V를 24시간 인가한 후, 전압을 오프하고 육안으로 잔상이 소거될 때까지의 시간을 측정하였다.

<합성에 1> <공정 A> 폴리아믹산 초기 중합체의 제조 피로멜리트산 이무수물 64.14 g, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카복실산 이무수물 134.56 및 4,4'-디아미노디페닐메탄 198.27 g을 N-메틸-2-피롤리돈 1600 g에 용해시키고, 이 용액을 20 °C에서 6시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반응 생성물을 침전시키고, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도(η_{in}) 1.8 dl/g의 분자 말단에 아미노기를 갖는 폴리아믹산 초기 중합체(A-1) 400.3 g을 얻었다.

<공정 B> 폴리아미드 초기 중합체의 제조 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 146.48 g, p-페닐렌디아민 46.56 g 및 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물 6.96 g을 N-메틸-2-피롤리돈 800 g에 용해시키고, 이 용액을 20 °C에서 26시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반응 생성물(폴리아믹산 초기 중합체)을 침전시켰다. 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체 120.0 g을 γ -부티로락톤 600 g에 용해시키고, 피리딘 44 g 및 무수 아세트산 56 g을 첨가하여 60 °C에서 2시간 탈수 폐환시켰다. 이어서, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도(η_{in}) 0.76 dl/g, 이미드화를 90 %의 분자 말단에 산무수물기를 갖는 폴리아미드 초기 중합체(B-1) 97.2 g을 얻었다.

<공정 C> 블록 공중합체의 제조 공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-1) 80 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-1) 20 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다. 용액의 점도는 17 mPa·s였다. 이것을 40 °C에서 24시간 반응시켜, 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 20 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(1)의 대수 점도(η_{in})는 1.64 dl/g이었다.

<합성에 2> <공정 A> 폴리아믹산 초기 중합체의 제조 합성에 1의 공정 A와 동일하게 하여, 폴리아믹산 초기 중합체(A-1)을 얻었다.

<공정 B> 폴리아미드 초기 중합체의 제조 합성에 사용하는 원료를 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 132.31 g, 4,4'-디아미노디페닐메탄 11.92 g, p-페닐렌디아민 30.35 g 및 상기 화학식 20으로 표시되는 화합물 25.4 g으로 변경한 것 이외는 합성에 1의 공정 B와 동일하게 반응을 행하여, 대수 점도(η_{in}) 0.73 dl/g, 이미드화를 94 %의 분자 말단에 산무수물기를 갖는 폴리아미드 초기 중합체(B-2) 25.3 g을 얻었다.

<공정 C> 블록 공중합체의 제조 공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-1) 80 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-2) 20 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다. 용액의 점도는 17 mPa·s였다. 이것을 40 °C에서 24시간 반응시켜, 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 20 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(2)의 대수 점도(η_{in})는 1.65 dl/g이었다.

<합성에 3> <공정 A> 폴리아믹산 초기 중합체의 제조 합성에 1의 공정 A와 동일하게 하여, 폴리아믹산 초기 중합체(A-1)을 얻었다.

<공정 B> 폴리아미드 초기 중합체의 제조 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 267.16 g, 2,3,5-트리카복시시클로펜틸아세트산 이무수물 33.63 g, p-페닐렌디아민 72.1 g, 4,4'-디아미노디페닐메탄 47.21 g 및 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물 24.9 g을 N-메틸-2-피롤리돈 1800 g에 용해시키고, 이 용액을 20 °C에서 26시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반

응 생성물(폴리아믹산 초기 중합체)을 침전시켰다. 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체 30.0 g을 γ -부티로락톤 150 g에 용해시키고, 피리딘 11 g 및 무수 아세트산 14 g을 첨가하여 60 °C에서 2시간 탈수 폐환시켰다. 이어서, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도(η_{1n}) 0.66 dl/g, 이미드화를 90 %의 분자 말단에 산무수물기를 갖는 폴리아미드 초기 중합체(B-3) 29.3 g을 얻었다.

<공정 C> 블록 공중합체의 제조공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-1) 80 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-3) 20 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다 용액의 점도는 16 mPa·s였다. 이것을 40 °C에서 24시간 반응시켜, 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 20 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(3)의 대수 점도(η_{1n})는 1.61 dl/g이었다.

<합성에 4> <공정 A> 폴리아믹산 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 A와 동일하게 하여, 폴리아믹산 초기 중합체(A-1)을 얻었다.

<공정 B> 폴리아미드 초기 중합체의 제조 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 224.2 g, p-페닐렌디아민 92.7 g 및 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물 49.78 g을 N-메틸-2-피롤리돈 2000 g에 용해시키고, 이 용액을 60 °C에서 6시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반응 생성물(폴리아믹산 초기 중합체)을 침전시켰다. 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체 30.0 g을 N-메틸-2-피롤리돈 200 g에 용해시키고, 피리딘 17 g 및 무수 아세트산 11 g을 첨가하여 110 °C에서 4시간 탈수 폐환시켰다. 이어서, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도(η_{1n}) 0.5 dl/g, 이미드화를 80 %의 분자 말단에 산무수물기를 갖는 폴리아미드 초기 중합체(B-4) 28.3 g을 얻었다.

<공정 C> 블록 공중합체의 제조공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-1) 80 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-4) 20 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다 용액의 점도는 15 mPa·s였다. 이것을 40 °C에서 24시간 반응시켜, 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 18 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(4)의 대수 점도(η_{1n})는 1.60 dl/g이었다.

<합성에 5> <공정 A> 폴리아믹산 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 A와 동일하게 하여, 폴리아믹산 초기 중합체(A-1)을 얻었다.

<공정 B> 폴리아미드 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 B와 동일하게 하여, 폴리아미드 초기 중합체(B-1)을 얻었다.

<공정 C> 블록 공중합체의 제조공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-1) 60 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-1) 40 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다 용액의 점도는 18 mPa·s였다. 이것을 40 °C에서 24시간 반응시켜, 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 23 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(5)의 대수 점도(η_{1n})는 1.70 dl/g이었다.

<합성에 6> <공정 A> 폴리아믹산 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 A와 동일하게 하여, 폴리아믹산 초기 중합체(A-1)을 얻었다.

<공정 B> 폴리아미드 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 B와 동일하게 하여, 폴리아미드 초기 중합체(B-1)을 얻었다.

<공정 C> 블록 공중합체의 제조공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-1) 30 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-1) 70 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다 용액의 점도는 16 mPa·s였다. 이것을 40 °C에서 24시간 반응시켜, 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 22 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(6)의 대수 점도(η_{1n})는 1.60 dl/g이었다.

<합성에 7> <공정 A> 폴리아믹산 초기 중합체의 제조피로멜리트산 이무수물 51.88 g 및 4,4'-디아미노디페닐메탄 48.12 g을 N-메틸-2-피롤리돈 600 g에 용해시키고, 이 용액을 20 °C에서 6시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반응 생성물을 침전시키고, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도(η_{1n}) 1.4 dl/g의 분자 말단에 아미노기를 갖는 폴리아믹산 초기 중합체(A-2) 95 g을 얻었다.

<공정 B> 폴리아미드 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 B와 동일하게 하여, 폴리아미드 초기 중합체(B-1)을 얻었다.

<공정 C> 블록 공중합체의 제조 공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-2) 80 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-1) 20 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다 용액의 점도는 15 mPa·s였다. 이것을 40 °C에서 24시간 반응시켜 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 18 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(7)의 대수 점도(η_{1n})는 1.55 dl/g이었다.

〈합성에 8〉 〈공정 A〉 폴리아믹산 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 A와 동일하게 하여, 폴리아믹산 초기 중합체(A-1)을 얻었다.

〈공정 B-1〉 제1 폴리아미드 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 B와 동일하게 하여, 폴리아미드 초기 중합체(B-1)을 얻었다. 〈공정 B-2〉 제2 폴리아미드 초기 중합체의 제조

합성에 4의 공정 B와 동일하게 하여, 폴리아미드 초기 중합체(B-4)를 얻었다.

〈공정 C〉 블록 공중합체의 제조공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-1) 80 g 및 공정 B-1에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-1) 15 g 및 공정 B-2에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-4) 5 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다 용액의 점도는 16 mPa·s였다. 이것을 40 °C에서 24시간 반응시켜, 3원의 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 19 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(8)의 대수 점도(η_{1n})는 1.70 dl/g이었다

〈합성에 9〉 〈공정 A-1〉 제1 폴리아믹산 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 A와 동일하게 하여, 폴리아믹산 초기 중합체(A-1)을 얻었다.

〈공정 A-2〉 제2 폴리아믹산 초기 중합체의 제조2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 224.17 g, 비스[4-(4-아미노페닐)페닐]술폰 432.5 g을 γ -부티로락톤 6000 g에 용해시키고, 이 용액을 60 °C에서 6시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반응 생성물을 침전시키고, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도(η_{1n}) 1.5 dl/g의 분자 말단에 아미노기를 갖는 폴리아믹산 초기 중합체(A-3) 650 g을 얻었다.

〈공정 B〉 폴리아미드 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 B와 동일하게 하여, 폴리아미드 초기 중합체(B-1)을 얻었다. 〈공정 C〉 블록 공중합체의 제조

공정 A-1에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-1) 60 g 및 공정 A-2에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-3) 20 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-1) 20 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다 용액의 점도는 18 mPa·s였다. 이것을 40 °C에서 24시간 반응시켜, 3원의 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 20 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(9)의 대수 점도(η_{1n})는 1.63 dl/g이었다

〈합성에 10〉 〈공정 A〉 폴리아믹산 초기 중합체의 제조피로멜리트산 이무수물 26.37 g, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 23.71 g 및 4,4'-디아미노디페닐에테르 49.92 g을 N-메틸-2-피롤리돈 900 g에 용해시키고, 이 용액을 20 °C에서 6시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반응 생성물을 침전시키고, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도(η_{1n}) 1.6 dl/g의 분자 말단에 아미노기를 갖는 폴리아믹산 초기 중합체(A-4) 96.3 g을 얻었다.

〈공정 B〉 폴리아미드 초기 중합체의 제조1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 52.778 g, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 6.64 g, p-페닐렌디아민 12.44 g, 4,4'-(p-페닐렌디이소프로필리덴)디아닐린 23.13 g 및 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물 5.01 g을 N-메틸-2-피롤리돈 800 g에 용해시키고, 이 용액을 20 °C에서 26시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반응 생성물(폴리아믹산 초기 중합체)을 침전시켰다. 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체 100.0 g을 γ -부티로락톤 900 g에 용해시키고, 피리딘 62 g 및 무수 아세트산 141 g을 첨가하여 60 °C에서 2시간 탈수 폐환시켰다. 이어서, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도 (η_{1n}) 0.73 dl/g, 이미드화율 90 %의 분자 말단에 산무수물기를 갖는 폴리아미드 초기 중합체(B-5) 97.2 g을 얻었다.

〈공정 C〉 블록 공중합체의 제조공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-4) 75 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리아미드 초기 중합체(B-5) 25 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다 용액의 점도는 20 mPa·s였다. 이것을 30 °C에서 48시간 반응시켜, 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 27 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(10)의 대수 점도(η_{1n})는 1.8 dl/g이었다.

〈합성에 11〉 〈공정 A〉 폴리아믹산 초기 중합체의 제조1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 40.72 g 및 4,4'-디아미노디페닐에테르 51.28 g을 N-메틸-2-피롤리돈 900 g에 용해시키고, 이 용액을 20 °C에서 6시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반응 생성물을 침전시키고, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도(η_{1n}) 1.6 dl/g의 분자 말단에 아미노기를 갖는 폴리아믹산 초기 중합체(A-5) 93 g을 얻었다.

〈공정 B〉 폴리아미드 초기 중합체의 제조1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 59.19 g, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 4.69 g, p-페닐렌디아민 13.44 g, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 10.39 g, 4,4'-디아미노디페닐메탄 9.04 g 및 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물 3.25 g을 N-메틸-2-피롤리돈 300 g에 용해시키고, 이 용액을 20 °C에서 26시간

반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반응 생성물(폴리아믹산 초기 중합체)을 침전시켰다. 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체 100.0 g을 γ -부티로락톤 900 g에 용해시키고, 피리딘 65.2 g 및 무수 아세트산 84.2 g을 첨가하여 60 °C에서 2시간 탈수 폐환시켰다. 이어서, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도(η_{1n}) 0.58 dl/g, 이미드화를 95 %의 분자 말단에 산무수물기를 갖는 폴리이미드 초기 중합체(B-6) 94 g을 얻었다.

<공정 C> 블록 공중합체의 제조공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-5) 75 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리이미드 초기 중합체(B-6) 25 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다. 용액의 점도는 14 mPa·s였다. 이것을 50 °C에서 4시간 반응시켜, 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 21 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(11)의 대수 점도(η_{1n})는 1.6 dl/g이었다.

<비교 합성에 1> 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 34.7 g, p-페닐렌디아민 10.41 g, 1-헥사데카놀시-2,4-디아미노벤젠 3.84 g 및 3-아미노프로필메틸디에톡시실란 1.05 g을 N-메틸-2-피롤리돈 200 g에 용해시키고, 이 용액을 20 °C에서 24시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 과량의 아세톤에 넣어 반응 생성물을 침전시켰다. 얻어진 중합체 50.0 g을 γ -부티로락톤 450 g에 용해시키고, 피리딘 5.0 g 및 무수 아세트산 10.8 g을 첨가하여 50 °C에서 3시간 탈수 폐환시켰다. 이어서, 반응 생성물의 침전·분리·세정·건조를 행함으로써, 대수 점도(η_{1n}) 0.72 dl/g, 이미드화를 90 %의 가용성폴리이미드 중합체(b) 47 g을 얻었다.

<비교 합성에 2> <공정 A> 폴리아믹산 초기 중합체의 제조합성에 10의 공정 A-2와 동일하게 하여, 폴리아믹산 초기 중합체(A-3)을 얻었다.

<공정 B> 폴리이미드 초기 중합체의 제조합성에 1의 공정 B와 동일하게 하여, 폴리이미드 초기 중합체(B-1)을 얻었다.

<공정 C> 블록 공중합체의 제조공정 A에서 얻어진 폴리아믹산 초기 중합체(A-3) 80 g 및 공정 B에서 얻어진 폴리이미드 초기 중합체(B-1) 20 g을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들었다. 용액의 점도는 15 mPa·s였다. 이것을 40 °C에서 24시간 반응시켜, 블록 공중합체의 용액을 얻었다. 반응 후의 용액 점도는 18 mPa·s이고, 얻어진 블록 공중합체(i)의 대수 점도(η_{1n})는 1.50 dl/g이었다.

<실시에 1> 합성에 1에서 얻어진 블록 공중합체(1)을 γ -부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 하고, 이 용액을 세공 직경 1 μ m의 필터로 여과하여 액정 배향제를 제조하였다. 이 액정 배향제 50 g에 침전이 생길 때까지 부틸셀로솔브를 첨가하였다. 첨가할 수 있는 부틸셀로솔브 양은 20 g이고, 생성된 블록 공중합체는 용해성이 우수한 것이었다.

또한, 얻어진 액정 배향제를 고형분 농도 2 중량%로 희석하여 잉크젯 인쇄기로 인쇄했더니, 최대막 두께와 최저막 두께의 차(막 두께 균일성)는 70 Å으로 양호하였다. 이어서, 연속 잉크젯 인쇄성을 테스트했더니, 도포 불량은 보이지 않고, 인쇄 개시와 종료시의 막 두께 균일성 차이(연속 인쇄성)도 30 Å으로 매우 안정되어 있었다.

액정 배향제를 액정 배향막 도포용 인쇄기를 사용하여 ITO막으로 이루어진 투명 전극이 있는 유리 기판의 투명 전극면에 도포하고, 180 °C의 가열 플레이트상에서 10분간 건조하여 건조 평균 막 두께 600 Å의 피막을 형성하였다. 이 피막에 레이온제 천을 감은 롤러를 가진 러빙 머신에 의해, 롤 회전수 400 rpm, 스테이지의 이동 속도 3 cm/초, 털 압입 길이 0.4 mm로 러빙 처리를 행하였다. 상기 배향막 도포 기판을 이소프로필알코올 중에 1분간 침지한 후, 양쪽 기판을 100 °C의 가열 플레이트상에서 5분간 건조하였다.

이어서, 한쌍의 대향 처리된 액정 합지 기판의 액정 배향막을 갖는 각각의 외면에 직경 5.5 μ m의 산화알루미늄구가 있는 에폭시 수지 접착제를 스크린 인쇄 도포한 후, 한쌍의 액정 합지 기판을 액정 배향막면이 마주보도록, 또한 러빙 방향이 직행하도록 겹쳐서 압착하고, 접착제를 경화시켰다. 이어서, 액정 주입구로부터 한쌍의 기판 사이로 네마틱형 액정(멜크사 제조, MLC-5081)을 충전한 후, 아크릴계 광 경화 접착제로 액정 주입구를 밀봉하고, 기판의 외측 양면에 편광판을 편광판의 편광 방향이 각각의 기판의 액정 배향막 러빙 방향과 일치하도록 접합시켜, 액정 표시 소자를 제작하였다.

얻어진 액정 표시 소자의 액정 배향성, 프리틸트각, 전압 유지율 및 잔상 소거에 대하여 평가했더니, 액정의 배향성은 양호하고, 잔상 소거 시간은 1분으로 짧았으며, 액정 배향막으로서의 요구 특성을 충족하고 있었다. 이들 결과를 표 1 및 표 2에 나타내었다.

<실시에 2 내지 12, 비교예 1 내지 4> 표 1에 나타낸 처방에 따라, 합성에 2 내지 11 및 비교 합성에 1 내지 2에서 얻어진 중합체, 첨가제를 사용한 액정 배향제를 조정하고, 실시예 4에서 액정을 MLC-2012로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 배향 처리를 행하고, 실시예 1과 동일하게 하여 액정 표시 소자를 제작하였다. 얻어진 액정 표시 소자의 각각에 대하여 액정의 배향성, 잔상 소거 시간 등에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[~~표~~1]

분류 공중합체										잉크젯 인쇄성	
종류	폴리아미드 초기중합체	폴리아미드 초기중합체	분말화 반응조건	첨가제	분말화시의 점도 변화	용해성			막두께 균일성 (A)	연속 인쇄성 (A)	
실시예1	(1)	A-1 (80g)	B-1 (20g)	40℃, 24hr	N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4- 디아미노디페닐메탄(0.2 g)	17	20	30	50	30	
실시예2	(2)	A-1 (80g)	B-2 (20g)	40℃, 24hr	없음	17	20	35	40	30	
실시예3	(3)	A-1 (80g)	B-3 (20g)	40℃, 24hr	없음	16	20	35	40	20	
실시예4	(4)	A-1 (80g)	B-4 (20g)	40℃, 24hr	없음	15	18	25	60	80	
실시예5	(5)	A-1 (60g)	B-1 (40g)	40℃, 24hr	없음	18	23	20	70	90	
실시예6	(6)	A-1 (30g)	B-1 (70g)	40℃, 24hr	없음	16	22	10	90	200	
실시예7	(1)	A-1 (80g)	B-1 (20g)	40℃, 24hr	3-아미노프로필메틸디에톡시 실란(0.1g)	17	18	30	30	20	
실시예8	(7)	A-2 (80g)	B-1 (20g)	40℃, 24hr	없음	15	18	30	40	20	
실시예9	(8)	A-1 (80g)	B-1(15g) B-3(5g)	40℃, 24hr	없음	16	19	25	60	40	
실시예10	(9)	A-1(60g) A-3(20g)	B-1 (20g)	40℃, 24hr	없음	18	20	30	40	30	
실시예11	(10)	A-4 (75g)	B-5 (25g)	30℃, 48hr	N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4- 디아미노디페닐메탄(0.2 g)	20	27	20	50	50	
실시예12	(11)	A-5 (75g)	B-6 (25g)	50℃, 4hr	N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4- 디아미노디페닐메탄(0.2 g)	14	21	24	40	30	
비교예1	-	-	B-1 (100g)	분말화하지 않음	없음	10	-	10	100	1hr 인쇄후 도포할 수 없음	
비교예2	-	A-1 (80g)	b (20g)	분말화하지 않음	없음	17	-	25	60	인쇄면에 혈류가 생긴	
비교예3	-	A-1 (100g)	-	분말화하지 않음	없음	30	-	50	30	50	
비교예4	(1)	A-3 (80g)	B-1 (20g)	40℃, 24hr	없음	15	18	30	40	20	

* 1시간 인쇄후에 분출 노즐부가 블로킹을 일으켰다.

[표2]

	프리틸트각 (°)	전압 유지율 (%)	잔상 소거 시간 (분)
실시에 1	5	98	1
실시에 2	4	97	1
실시에 3	5	98	1.5
실시에 4	8.8	98	2
실시에 5	7	98	4
실시에 6	7	98	6
실시에 7	6	97	2
실시에 8	4	97	7
실시에 9	8	98	2
실시에 10	5	98	10
실시에 11	5	99	0.5
실시에 12	5	99	0.3
비교예 1	3	99	15
비교예 2	5	99	1
비교예 3	1	85	5
비교예 4	8	99	13

발명의 효과

실시에 1 내지 12와 비교예 1 내지 4로부터 이하의 효과가 인정된다.

즉, 폴리아믹산, 폴리이미드를 단량체로 사용하거나, 또는 단순히 혼합한 액정 배향제는 잉크젯 인쇄시의 도포 불량, 인쇄 품위 불량, 액정 표시 소자로서의 성능 등의 문제가 있지만, 본 발명의 블록 공중합체에 따르면 잉크젯 인쇄성, 액정 표시 소자로서의 여러 특성 모두 높은 수준으로 만족시킬 수 있다.

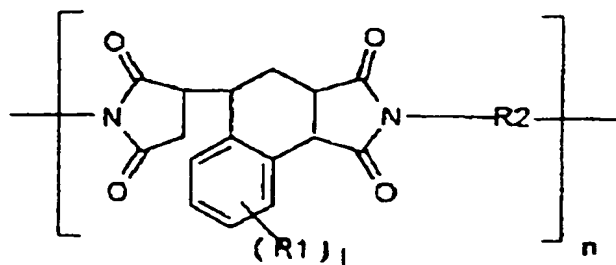
따라서, 본 발명에 따르면 액정 패널의 수율 개선, 비용 절감을 위해 잉크젯 인쇄에 적절하고, 또한 액정 표시 소자에 요구되는 프리틸트각, 전압 유지율, 잔상 특성을 높은 수준으로 만족할 수 있기 때문에, TN형 및 STN형 액정 표시 소자에 적합하게 사용할 수 있는 것 외에, 사용하는 액정을 선택함으로써 SH(Super Homeotropic)형, IPS(In-Plane Switching)형, 강유전성 및 반강유전성의 액정 표시 소자 등에도 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 특히 실시에 12에서 사용한 블록 공중합체(11)은 투명성도 우수하기 때문에, 반사형 LCD 및 프로젝터 용도로 적합하다.

또한, 본 발명 방법에 의해 제조한 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자는 여러 장치에 유효하게 사용할 수 있어, 예를 들어 탁상 계산기, 손목 시계, 탁상 시계, 계수 표시판, 워드 프로세서, 퍼스널 컴퓨터, 액정 텔레비전 등의 표시 장치로 사용할 수 있다.

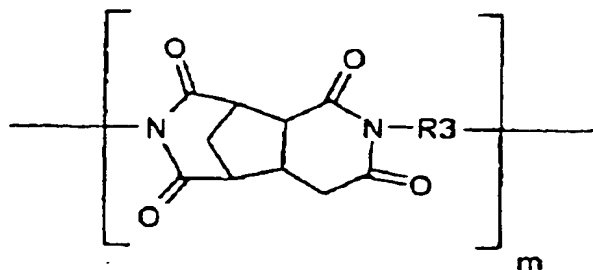
(57)청구의 범위**청구항1**

제1의 폴리이미드 블록과 제2의 폴리아믹산 블록을 분자 중에 함유하는 블록 공중합체를 포함하며, 상기 제1의 폴리이미드 블록은 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위를 함유하며, 상기 제2의 폴리아믹산 블록은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

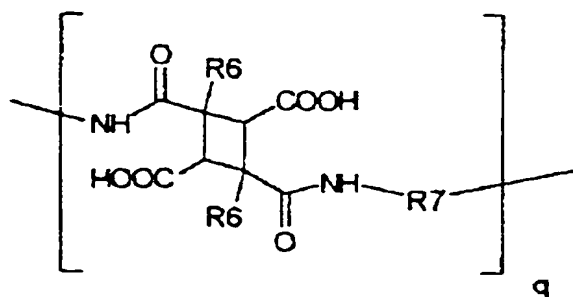
<화학식 1>



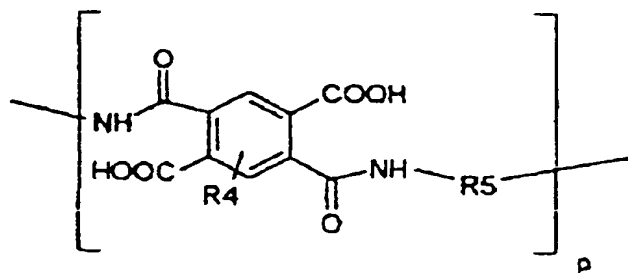
〈화학식 2〉



〈화학식 3〉



〈화학식 4〉



상기 식에서, R¹, R⁴, R⁶은 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, R², R³, R⁵ 및 R⁷은 2가의 유기기이고, l은 1 내지 4의 정수를 나타내고, m, n, p 및 q는 반복 단위수를 나타내는 양수이다.

청구항2

제1항에 기재한 액정 배향제를 사용하여 얻어지는 액정 배향막을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.